

002068836

WPI Acc No: 1978-81907A/197845

Layered photosensitive element for electrostatographic copying - has a hole transport layer between two hole injecting layers

Patent Assignee: XEROX CORP (XERO)

Inventor: CHEN I; CHU J Y C; VONHOENE D C

Number of Countries: 008 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 4123269	A	19781031				197845 B
BE 870835	A	19790328				197914
DE 2827509	A	19790405				197915
JP 54058445	A	19790511				197925
BR 7806325	A	19790508				197928
FR 2408164	A	19790706				197932
GB 1603137	A	19811118				198147
CA 1112501	A	19811117				198151
JP 83032372	B	19830712				198331
DE 2827509	C	19861204				198649

Priority Applications (No Type Date): US 77837666 A 19770929

Abstract (Basic): US 4123269 A

A photoreceptor material for electrostatographic copying comprises (a) an electrically conductive substrate; (b) a layer of Ag or graphite capable of injecting holes into a layer on its surface; (c) a hole transport layer comprising an insulating organic resin contg. an electrically active cpd. (I); (d) a layer of charge generating photoconductive material; and (e) an insulating organic resin layer. If substrate (a) is capable of injecting holes into an adjacent layer, layer (b) is omitted.

The material is flexible, and has pan chromaticity and high speed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨日本国特許庁(JP)
⑩公開特許公報 (A)

⑪特許出願公開
昭54—58445

⑫Int. Cl.²
G 03 G 5/02
G 03 G 13/00

識別記号 ⑬日本分類
103 K 11
103 K 1

⑭内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)5月11日
7381-2H 発明の数 1
7381-2H 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯静电写真感光装置

⑰特 願 昭53—115735
⑯出 願 昭53(1978)9月20日
優先権主張 ⑰1977年9月29日 ⑯米国(US)
⑯837666
⑰発明者 ドナルド・シー・ウォン・ヘネ
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14450 フエアポート・ネトルク
リーク・ロード82
同 ジョセフ・ワイ・シー・チュー
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14450 フエアポート・フェアフ

イールド・ドライブ37

⑰発明者 イーナン・チエン
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14580 ヴエブスター・マジエス
ティツク・ウェイ1220
同 ロバート・エヌ・ジョーンズ
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14450 フエアポート・サウス・
リツジ・トレイン118
⑰出願人 ゼロツクス・コーポレーション
アメリカ合衆国コネチカット州
スタムフォード。(番地なし)
⑰代理人 弁理士 中村稔 外4名

明細書

1 発明の名称 静電写真感光装置

2 特許請求の範囲

(1) 下から順に (a) 导電性基層と、(b) 基層上の層内へ正孔を注入することができる物質の層と、(c) 正孔注入物質の層と作動接觸する正孔移送層と、(d) この移送層と作動結合している電荷発生物質の層と、(e) この電荷発生物質層を被覆している絶縁性有機樹脂層とを備えており、前記移送層は電気的活性物質の小分子を分散し高絶縁性の有機樹脂から成っており、その樹脂は、可視光線に対して実質的に無吸収性であるが、該移送層に接觸する前記電荷発生層から光励起によつて発生した正孔と、注入物質層から電気的に誘起された正孔とを注入することができるようになつてゐることから成る静電写真感光用層状感光装置。

3 発明の詳細な説明

本発明は、静電写真複写機、軽くいうと新規な静電写真感光装置に関する。

米国特許第3, 297, 691に初めて開示された電子写真技術は、通常感光体と称する感光性プレートの面上に静電潜像を形成することから成つてゐる。該感光体は、表面に光導電性絶縁樹脂の層を有する光導電性基層から成つてゐる。通常、基層と光導電性層との間に導電性層があり、プレート面を帯電したときに電荷が基層から光導電性層へ入り込むのを防止する。

動作において、プレートは露状のコロナイオンにさらされることにより暗中で帯電され、明暗像で露光されて感光体を選択的に放電させて暗部像に対応する潜像を残すことにより像形成される。静電潜像は、プレート面をトナーとして知られる積電性マーキング物質と接觸させて該トナーを静電的吸引により潜像に付着させることにより現像される。トナー像を紙等の転写材に転写し該トナーをその底に順次定着することにより永久的なコピーが形成される。

ある種の静電写真感光体は、その表面に、絶縁性有機樹脂の層で被覆された感光性物質の層を有

する導電性基層から成つてゐる。この型の感光体に像形成する種々の方法が、フォトグラフィックサイエンスアンドエンジニアリング

(Photographic Science and Engineering)

第18巻、第3号、1974年5月/6月号、第254頁ないし第261頁に掲載されたマーク (Mark) 氏の論文に開示されている。マーク氏が桂川方式及びキヤノン方式と称する方法は、基本的には4つの工程に分けることができる。第1の工程は絶縁性被覆を帯電することである。これは、通常多段電荷キャリヤの極性と反対の極性をもつ直線コロナに露出することにより達成される。H型光導電体を用いた場合のように、正電荷を絶縁性層の表面に印加すると、光導電性基層に負電荷が誘起され、光導電体内へ注入されて絶縁性層と光導電性層との間の界面において捕獲され、その結果初期電位だけが絶縁性層の両端に印加される。次に帯電したプレートが暗黙像バーンで露光され、同時にその表面に交流電気 (キヤノン) 又は初期静電荷の極性と反対の極性の直線電気

特開昭54-58445(2)

(桂川) のいずれかによる境界を印加する。次にそのプレートは活性放射線により一様露光されて絶縁性被覆層の両端にかかる電位により模像可能な像を形成し、同時に光導電性層の内端にかかる電位を零に減少させる。マーク氏の論文に記載された他の方式、すなわちホール (Hall) 及びバターフィールド (Butterfield) 方式では、初期電位の極性は、多数起電キャリヤと同符号であり、博云の場合には逆の極性が用いられる。

初めに被覆層の両面に電圧を印加しなければならない方法、たとえば、キヤノン方式の第1工程では、多数キャリヤの注入接触か又はキャリヤの内部発生能力又はアンビポーラ (Ambipolar) 光導電性層を用いなければならない。初期電位極性が多数キャリヤの反対符号である方法では、多数キャリヤの注入接触、キャリヤの内部発生能力又はアンビポーラ光導電性層が必要である。

本発明の目的は、表面に絶縁性有機樹脂の層を有する断続露電写真感光装置を提供することである。

さらに、本発明の目的は、機械的に可換性であり、かつ最適な費用で容易に組立てることのできる装置を提供することである。

さらに、本発明の目的は、電気的に活性な構成要素に対して機械的、化学的、及び電気的な保護を与える装置を提供することである。

本発明の別の目的は、該装置に改良した注入効率を与えることである。

本発明は、静電写真複写に用いる層状感光装置であり、該感光装置は、下から(a)導電性基層と、(b)該表面上にある層内へ正孔を注入することができる物質と、(c)この正孔注入物質の層と作動接触する正孔移送層と、(d)この移送層と作動結合している電荷発生物質の層と、(e)この電荷発生物質層を被覆している絶縁性有機樹脂層とから成り、前記正孔移送層は、電気的活性物質を分散した電気的に不活性な有機樹脂から成つており、その樹脂は、可視電磁放射線に対して無吸収性であるが、接触する前記電荷発生物質層からの光誘起された正孔と注入物質層から電気的に誘起された正孔を注入する

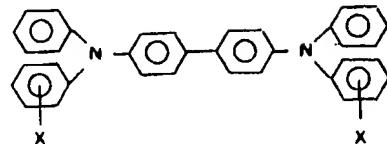
ことができるようになつてゐる。

本発明は、プラスチック薄膜上に可換性ベルト状で組立てられ、寿命が長く、全色感度を与えるかつ高速であるような新規な、被覆された静電写真感光体である。第1図に示される装置の構造は、其面上に、正孔移送物質15の層で被覆された正孔注入物質13の層を有する導電性基層11から成つてゐる。電荷移送層は、該面上に光導電性電荷発生物質17の薄層を有し、該層は比較的厚い絶縁性有機樹脂の層19で被覆されている。

注入層13及び電荷発生物質17は、電界の影響により電荷キャリヤを移送層内へ注入することができなければならないが、注入層13は層中で、電荷発生物質は光により誘起される。注入された電荷キャリヤの符号は、移送層の多数キャリヤの符号と一致、すなわちここでは正でなければならない。電荷発生物質17と絶縁性樹脂19との間の界面は、暗帶電工程の間電荷を捕獲することができなければならない。

好ましい実施例では、この移送層は、高い絶縁

性有機酸塩内に分散した次の式で示される分子から成っている。



この電荷移送層は、米国特許出願第7116,403号明細書に詳細に説明されているが、使用するスペクトル領域、すなわち可視光に対して実質的に無吸収性であるが、電荷発生層からの励起した正孔及び注入界面からの電気的に誘起した正孔を注入することができる点において、活性である。高い絶縁性樹脂は、不適当な暗損傷を防止するよう少なくとも 10^{12} オーム・センチの抵抗を有するが、この樹脂物質は、注入層又は発生層から励起された正孔の注入を必ずしも支持することができるとは限らず、また、この物質を介してこれらの正孔を移送することはできない。しかしながら、この樹脂は、酸式に対応する置換 N 、 N 、 N' 、 N' - テ

フエニル]- α 、 α' -ジアミン、N、N'-ジ
フエニル-N、N'-ビス(3-クロロフエニル)
-[1、1'-ビフエニル]- α 、 α' -ジアミ
ン及びN、N'-ジフエニル-N、N'-ビス
(4-クロロフエニル)-[1、1'-ビフエニ
ル]- α 、 α' -ジアミンであつてもよいは
N、N、N'、N'-テトラフエニル-[1、1'
-ビフエニル]- α 、 α' -ジアミンを約10
重量パーセントないし75重量パーセント分散させ
た透明でかつ電気的に不活性な有機樹脂物質から
成る。僅換N、N、N'、N'-テトラフエニル-
-[1、1'-ビフエニル]- α 、 α' -ジアミンを
電気的に不活性な有機樹脂物質に加えることにより、
注入層すなわち励起層からの励起された正孔
の注入を補助することができる電荷移送層を形成
する。移送層の厚さは、通常、約30ミクロンな
いし60ミクロンであるが、この範囲以外の厚さ
も用いられる。以上電気的に活性な好ましい材料
を詳細に説明した。電気的に不活性な樹脂内に分
散されて正孔を移送する層を形成することができ

特開昭54-58445(3)
 トラフエニル-[1,1'-ビフエニル]4-
 4'-ジアミンを10ないし20重量パーセント
 含むとき電気的に活性となる。この式に対応する
 化合物は、N,N'-ジフエニル-N,N'-ビ
 斯(アルキルフエニル)-[1,1'-ビフエニ
 ル]-4, 4'-ジアミンと呼んでもよく。この
 アルキルは、2-メチル、3-メチル及び4-メ
 チルのグループから選択される。クロロ置換の場
 合には、化合物は、N,N'-ジフエニル-N,
 N'-ビス(ハロフエニル)-[1,1'-ビフ
 エニル]-4, 4'-ジアミンと呼ばれ、そのハロ
 ゲン原子はヨークロロ、ヨークロロ又はヨークロ
 ロである。

る電気的に活性な小さな分子は、トリフェニルメタン、ビス-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、4', 4''-ビス(ジエチルアミノ)-2', 2''-ジメチルトリフェニルメタン、ビス-4-(ジエチルアミノフェニル)フェニルメタン、及び4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタンから成っている。

移送層 15 は、米国特許第 3,121,006 号明
細書に記載の透明で電気的に不活性な樹脂物質か
ら成るのがよい。樹脂結合剤は、前式に対応する
10 重量パーセントないし 50 重量パーセントの
活性物質を含み、好みしくは 40 重量パーセント
ないし 50 重量パーセントがよい。結合剤として
有益な代表的な有機樹脂物質は、ポリカルボネー
ト、アクリレートポリマー、ビニルポリマー、セ
ルロースポリマー、ポリエスチル、ポリシロキサ
ン、ポリアミド、ポリウレタン及びエポキシ並び
にこれらのブロック、ランダム又は交互のコポリ
マーから成っている。電気的に不活性な好みの

結合剤物質は、約20,000ないし約100,000の分子量(Mw)を有し、特に、約30,000ないし約100,000の範囲内にあるのが好ましい。電荷注入層13は、移送層15と基層11との間に有り、静電荷が装置の表面に印加されるとき注入正孔を移送層内へ作用させるようになつてゐる。第20図を参照すると、装置に負電荷を印加した場合が図示されている。このような帯電時に、正孔が基層から基層と注入層との間に有る界面へ誘起されて移送層内へ注入され、絶縁層と電荷発生層との間の界面に移動して絶縁層の両面に加わる境界を形成する。代役的な電荷注入物質は、金及びグラファイトである。ニッケル基層を用いたようある装置では、導電性基層は、正孔移送物質の層と注入界面を形成し、別個の注入層を必要としない。

注入物質の層が付着する導電性基層は、適當な導電性物質から作られてよい。それは、平面ブレート又はドラム状強度を用いる場合のように堅くてよいが、もちろんエンドレスベルトの形状の感

光体に用いる場合には可撓性でなければならない。この装置では、連続的に可撓性のニッケルベルト又はアルミニウム蒸着マイラー(Mylar)等の金属蒸着ポリマーのウエーブ又はベルトを用いてよい。金の場合における蒸着や、グラファイトの場合における溶剤付着を通常0.1ミクロンないし0.5ミクロンの範囲の厚さまで行なうことにより基層に注入界面が加えられる。移送層は、通常溶剤コーティング技術により電荷注入層の上に付着される。

感光装置の初期帯電後、正の直流コロナ又は正バイアスされた交流コロナで首次帯電され、それと同時に像形状で露光されて第20図に図示するよう装置の表面電位を零にする。この図では、電荷分布は、絶縁被覆層と電荷発生層/移送層/界面の組合せに対して等しい容量値をもつと仮定して図示されている。

電荷発生光導電性物質は、電荷移送層の露光表面上へ蒸着されている。発生層が光励起により電荷キャリヤ(電子-正孔対)を発生し、正孔を正

孔移送層内へ注入する。これは、第20図により示されており、感光体の右側は露光部分を示す、左側は非露光部分を示している。適當な光導電性電荷発生物質は、三方晶系セレン、セレン・テルル合金、As₂Se₃、非晶質セレン、フタロシアニン等の有機光導電体、及び電荷キャリヤを光励起によつて発生することができる他の有機染料から成つてゐる。電荷発生層は、通常0.1ミクロンないし0.5ミクロンの厚さまで与えられ、その厚さは0.2ミクロンないし0.5ミクロンが好ましい。

本発明の感光体の最上層を構成する絶縁性樹脂は、紫外に対する高い抵抗と、高い電気抵抗率とを有し、かつ活性放射線に対して半透通性又は透過性であるとともに静電荷を結合することができる有機樹脂であるのが好ましい。使用してもよい樹脂の例は、ポリスチレン、アクリル及びメタクリルポリマー、ビニル樹脂、アルキド樹脂、ポリカルボネート樹脂、ポリエチレン樹脂及びポリエチル樹脂である。絶縁層の厚さは、少なくとも10ミクロンであるが、それは通常約20ミク

ロンないし約50ミクロンである。

この装置の動作は第20図ないし第20図により示されている。その装置の表面に像像を形成する1つの方法において、装置の表面は、負極性のコロトロンを用いて一次帯電される。次に、反対極性のコロトロンを用いて二次帯電し、同時に第20図により示されたように装置を露光する。像形成方法の結果は、第20図により示され、装置の右側は、完全に放電するのに十分な光で露光されてしまつており、左側は暗部のまま残る。像露光後、その装置は全面照射される。第20図及び第20図により示されるように、全面照射により絶縁物質の層の両面に現像可能なコントラスト電位が形成される。

さらに、本発明を以下の実施例により説明する。
実施例1

本発明による感光装置は、次のように形成される。

厚さ0.2mmの金の薄層がアルミニウム基層上に真空蒸着され正孔注入界面を形成する。50重量

パーセントの小分子N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミンをマクロロン(Makrolon)ポリカルボネートが、この金注入層上に溶剤被覆される。60重量パーセントのポリ(ビニルカルバゾール)内に分散された40重量パーセントの粒子状三方晶系セレンから成る3μの電荷発生層が溶剤付着技術により導荷移達層上に加えられる。マイラー(Mylar)ポリエスチルの厚さ25μの層が、被覆層により電荷発生層上に加えられて絕縁被覆層として作用する。

第3図は、第4図に示した実験装置を用いて作成された電子写真放電曲線を示す。第4図では、ドラム21は、帯電コロトロン23、(同時に像露光し感光装置を2次帯電する手段から成る)露光ステーション25、全面照射ステーション27及び消去ステーション29を通過して時計回り方向に回転する。像露光ステーションには、キセノンランプと+500ボルトの直流バイアス電圧によりバイアスされた周波数60Hz、実効値約7

KVの交換コロトロンが備えられており、一方、消去コロトロンは、+500Vの直流バイアス電圧でバイアスされた周波数600Hz、実効値約7KVの交換コロトロンから成る。

曲線Aは、正帯電、露光及び消去から成る簡単な電子写真装置を用いて作成された。この実験においては、装置の上部における高い正キャリアの移動度や効率のために正帯電が用いられた。(第4図のP₁、P₂、P₃、P₄及びP₅で示したように)プローブを用いて5箇所の電圧が測定された。第3図に示されたデータはプローブ4(P₄)によるものである。これらのデータでは、露光時のシャント装置がオフにされ消去は、タンクスティンランプにより達成された。曲線B及びCのデータは、前述した帶電、像露光及び同時に再帯電、全面露光及び消去方法を用いて作成された。この装置では、装置の表面電位は、P₅により測定されるように露光ステーション25において零ボルトに切換えられる。初期帯電は、負、すなわちこの実験の多数電荷キャリアの符号と反対である。曲

線B及びCのデータは負電位であり、全面露光時に得られる。消去は、同時に露光/シャント装置を用いて実現された。

3つの曲線は、すべて高い現像領域に対応する高現像電位を示している。そのデータは、P₁における測定により決定された残留電圧形成や、大きな現像電位の抑制なしで露光方式で作成された。

4図の簡単な説明

第1図は、本発明による層状の感光装置の構造を示す図である。

第2図ないし第3図は、第1図の装置の動作を示す図である。

第4図は、電子写真放電曲線を示す図である。

第5図は、実験用の像形成ドラムの図である。

1 1 ……基層 1 3 ……正孔注入層

1 5 ……正孔送層 1 7 ……電荷発生層

1 9 ……絶縁有機樹脂 2 1 ……ドラム

2 3 ……帯電コロトロン 2 5 ……露光ステーション

2 7 ……全面照射ステーション

2 9 ……消去ステーション

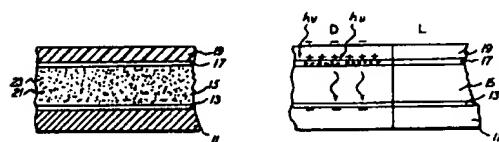


FIG. 1

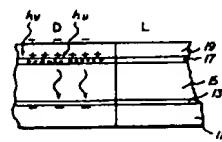


FIG. 2d

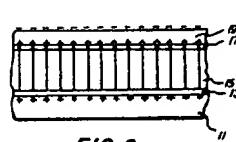


FIG. 2a

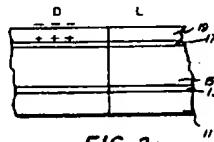


FIG. 2e

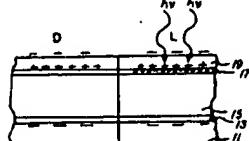


FIG. 2b

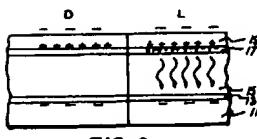


FIG. 2c

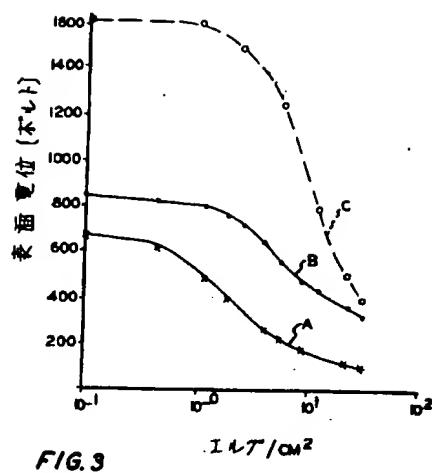


FIG. 3

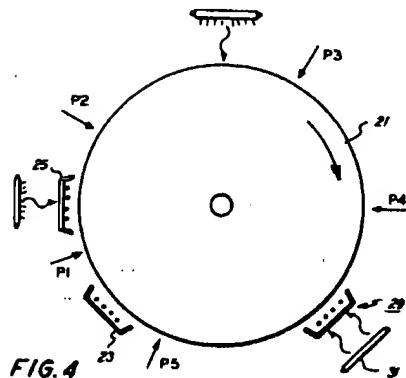


FIG. 4